

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-301981

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl. C07F 1/02
C07C309/66

(21)Application number : 08-111654

(71)Applicant : INST OF ORG CHEM OF NATL
AKAD OF SCI UKRAINA

(22)Date of filing : 02.05.1996

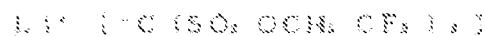
(72)Inventor : JULIJ LUBOVICH YAGUPOLSKI
TATYANA IVANOVNA SABINA
NATALIA BURADOREENOVNA
KIRIJII

(54) METHANETRISULFONIC ACID DERIVATIVE

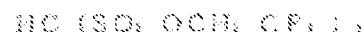
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new derivative which is a specific methanetrissulfonic acid derivative, soluble in an organic solvent such as an ether, acetone, etc., high in electroconductivity stable for many hours, useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc.

SOLUTION: This new compound lithium tris(trifluoroethoxysulfonyl)metanide is shown by formula I and a new compound tris(trifluoroethoxysulfonyl)methane as its raw material is shown by formula II. The lithium compound of formula I is soluble in an organic solvent such as an ether and acetone, shows electroconductivity stable for many hours and is useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc. Tris(trifluoroethoxysulfonyl)methane is reacted with trimethylsilyltrifluoroethanol to give the compound of formula II, which is then reacted with a lithium salt to give the compound of formula I.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-301981

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 1/02			C 0 7 F 1/02	
C 0 7 C 309/66		7419-4H	C 0 7 C 309/66	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-111654

(22) 出願日 平成8年(1996)5月2日

(71) 出願人 596061683

インスティテュート オブ オーガニック
ケミストリ オブ ナショナル アカデ
ミー オブ サイエンスズ, ウクライナ
ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル
マンスカヤ エステール, ドーム 5

(72) 発明者 ユーリー ルボビッチ ヤグボルスキー
ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル
マンスカヤ エステール, ドーム 5

(72) 発明者 タチャーナ イワノブナ サビナ
ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル
マンスカヤ エステール, ドーム 5

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタントリスルホン酸誘導体

(57) 【要約】

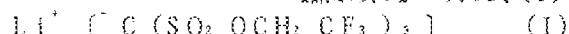
【課題】 有機溶剤中で導電性の高いリチウム化合物の提供。

【解決手段】 リチウム・トリス(トリフルオロエトキシンスルホニル)メタニド: $\text{Li}^+ \left[\text{C}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3 \right]^-$ 、及びその原料であるトリス(トリフルオロエトキシンスルホニル)メタン: $\text{HC}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ 、並びにこれらの製造方法。

【効果】 上記のリチウム化合物は、エーテル、アセトン等の有機溶媒中に可溶性であり且つその中で高い導電性を有し、また長時間安定であり、種々のリチウム電源の電解質として有用である。

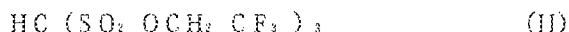
【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 次の式 (I) :



で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド。

* 【請求項2】 次の式 (II) :



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタン。

【請求項3】 トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタンとリチウム塩とを反応せしめることを特徴とする、請求項1に記載の化合物の製造方法。

【請求項4】 トリス(トリフルオロスルホニル)メタンとトリメチルシリルトリフルオロエタノールとを反応せしめることを特徴とする、請求項2に記載の化合物の製造方法。

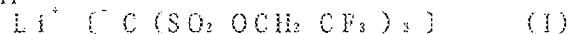
【発明の詳細な説明】

【0001】

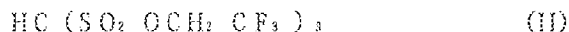
【発明の属する技術分野】本発明はメタントリスルホン酸誘導体に関し、さらに詳しくはリチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド、及びその合成出発物質であるトリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタンに関する。上記のリチウム化合物は、非水媒体中で導電性を有し、従って種々のリチウム電源、例えばリチウム乾電池、充電可能な蓄電器等において使用可能である。

【0002】

【従来の技術】導電性を有する有機又は無機のリチウム塩を種々のタイプのリチウム電池において使用することはよく知られているが、本発明の化合物、その性質及びその製造方法は従来知られていない。本発明の塩化合物(1)に構造的に類似する化合物は、メタントリスルホン酸フルオロアンヒドライドの誘導体のリチウム塩であるトリス(フルオロスルホニル)メタン $Li^+ C(SO_2 F)_3^-$ であり、この化合物は水溶液中で炭酸リチウムとトリス(フルオロスルホニル)メタンを反応せしめることにより製造される (Yu. L. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 1991, Vol. 61, No. 7, pp. 1512-1518)。この塩 ★



で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド(化合物(I))、及び次の式 ☆



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタン(化合物(II))、並びにこれらの化合物の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の化合物(I)は、例えば、トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタン(化合物(II))とリチウム塩、例えば炭酸リチウムとを、有機溶剤、例えば無水エチルエーテル中で反応せしめることにより得られる。前記化合物(II)は、例えば、トリス(トリフルオロスルホニル)メタンとトリメ

★の電気化学的性質は研究されておらず、そしてリチウム電源でのその使用は知られていない。

【0003】本発明の化合物(II)に構造的に類似する化合物はメタントリスルホン酸のメチルエステル $H C(SO_2 OCH_3)_3$ であり、この化合物は銀塩 $Ag C(SO_2 OCH_3)_3$ と $CH_3 I$ とを沸騰するベンゼン中で反応させることにより得られた (E. Samen, Arkh. Khim., 1949, Vol. 1, pp. 231-233; C. A. 1950, Vol. 44, 1400d)。

【0004】作用の点で本発明の式(I)の化合物に類似する化合物として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム $CF_3 SO_2 OLi$ と炭酸リチウムとの反応の間に生成するトリフルオロメタンスルホン酸リチウム $CF_3 SO_2 OLi$ を選択した。この化合物の分子電気伝導度は $\lambda = 1.7 \text{ Sm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。トリフルオロメタンスルホン酸 $CF_3 SO_3 H$ は、無水フッ化水素中でクロロスルホニルメタン $CH_3 SO_2 Cl$ を電気化学的にフッ素化することにより行われる (O. V. Volkov, Elektrokhimiu, 1992, Vol. 88, No. 12, pp. 1852-1855)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、リチウム電源中で効果的な電解質成分として使用することができる、有機溶剤中で高い電気伝導度を有する新規化合物を提供しようとするものである。本発明の第二の課題は、目的物質であるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド(I)を得るための適切な出発物質を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】従って本発明は、次の式 (I) :



☆ (II) :



チルシリルトリフルオロエタノールとを、好ましくは90~92℃に加熱しながら反応せしめることにより得られる。本発明の化合物(I)は、有機溶媒中で導電性が高いのみならず、有機溶媒によく溶解するので、リチウム電池など、種々の電気器機類において効率的な電解質として使用することができる。

【0008】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1. トリス(トリフルオロエトキシスルホニ

3

ル)メタン: $\text{HC}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ (化合物 (II))の製造

3 g (0.011 mol) のトリス(トリフルオロシルホニル)メタン及び30 g (0.174 mol) のトリメチルシリルトリフルオロエタノールを90℃~92℃にて(浴中で)6.5時間沸騰させた。過剰のトリメチルシ

元素分析

計算値(C, H, S, F, Oとして): C=16.73; H=1.39

測定値

: C=16.44; H=1.26

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹H法及びNMR¹⁹F法を用いた。NMR¹Hスペクトルを、内部標準HMD⁵を用いCDCl₃中でBruker WP-200(200MHz)装置により記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: 6.07 wide s. (1H), 4.74 q (6H); ³J_{H-F} 8.8 Hz。

NMR¹⁹Fスペクトルは内部標準CCl₃Fを用いてCDCl₃溶液中でGemini 200(188.143 MHz)装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -76.72 t。

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、有機溶媒に※

元素分析

計算値(C, H, S, F, O, Liとして): C=16.53; H=1.18

; F=33.66

測定値

: C=16.04; H=1.12

; F=33.14

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹H法及びNMR¹⁹F法を用いた。NMR¹Hスペクトルは、内部標準HMD⁵を用いて(CD₃)₂CO溶液中でBruker WP-200(200MHz)装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0012】

δ , ppm: 4.57 q; ³J_{H-F} 8.6 Hz。

NMR¹⁹Fスペクトルは、内部標準CCl₃Fを用いて(CD₃)₂CO溶液中でGemini 200(188.143 MHz)装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -73.37 t。

NMR¹³Cスペクトルは内部標準TMSを用いて(CD₃)₂CO溶液中でGemini 200(50.29 MHz)装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0013】 δ , ppm: 65.50 q; ²J_{H-F} 37.4 Hz (CH₂), 83.39 s (C), 124.09 q; ¹J_{C-F} 277 Hz (CF₃)。

サンプル中の主化合物の含量99%(液体クロマトグラフィ: 溶離剤 水/メタノール1:1)。

カチオンの含量%(原子吸収): Na=0.02; K=0.0001; C=0.0095; Fe=0.0022。水含量(フィッシュー法により滴定)200 ppm。

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、エーテル

4

*リトリルトリフルオロエタノールを15 mmHgの真空中で除去し、残渣を0.1 mmHgの真空中に1時間保持し、そして0.01 mmHgの真空下、浴温85~90℃において昇華させて2.86 g (50%)の標記化合物を得た。

【0009】

10※可溶性であった。融点72℃。

【0010】実施例2. リチウム・トリス(トリフルオロエトキシシルホニル)メタニド: $\text{Li}^+[\text{C}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3]^-$ (化合物(I))の製造

1.89 g (0.0037 mol) のトリス(トリフルオロエトキシシルホニル)メタン及び0.3 g (0.0040 mol) の炭酸リチウムの混合物を、15 mlの無水エーテル中で0.5時間攪拌した。濾過の後、溶剤を15 mmHgの真空下で蒸発せしめ、そして残渣をベンゼンで処理して1.93 g (100%)の化合物(I)を得た。

20 【0011】

類、アセトン、アセトニトリル等の有機溶媒に可溶性であり、炭化水素溶剤に不溶性である。

【0014】実施例3. リチウム・トリス(トリフルオロエトキシシルホニル)メタニド(化合物(I))の電気伝導度の測定

化合物(I)の導電効果の評価は有機溶媒中で電流を伝達するその能力により与えられた。電気伝導度の測定を、サウンドゼネレーターRCLP5030からの1 kHzの電流を電源とするColraushブリッジを用い、O. K. Kudryuら、Ukr. Khim. Zhurn. 1964, vol. 1, 30, No. 4, pp. 347-353に記載の方法により行った。ユニットの補正は、所定濃度のKCl水溶液に基いて、標準的方法(J.E. Lindら、J. Am. Chem. Soc. 1959, Vol. 81, No. 7, pp. 1557-1559)により行った。

【0015】溶液をユニットに入れ、電気伝導度を測定し、そして式によりユニット定数を計算した。ユニット中での電気伝導度は、それぞれが3 cm²の面積を有する近接して置かれた平らな(smooth)白金電極により測定した。物質の溶液2.5 ml (0.5 mol)をユニットに入れた。ユニットを測定用Colraushブリッジに接続し、そして液体の抵抗を異なる濃度(25℃~60℃)にて測定した。得られたデータは、次の式により、被験化合物の電気伝導度の計算を可能にした。

【0016】

【数1】

$$H = \frac{C_{unit}}{R}$$

(H:比電気伝導度; C_{unit}:ユニット定数; R:測定された抵抗値)

【0017】

【数2】

$$\lambda = \frac{1000 (H - H_{solv})}{C}$$

*【0018】(λ:モル電気伝導度; H_{solv}:溶剤の比電気伝導度; C:溶液濃度)

比較標準として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (O. V. Volkovら、Elektrokhimiya, 1992, Vol. 28, No. 12, pp. 1852-1855) を用いた。リチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニドの、上記のようにして測定したモル電気伝導度を次の表に示す。

【0019】

【表1】

*10

No	物質	溶媒	T℃	λ sm cm ² mol ⁻¹
1.	リチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド	ジエトキシエタン/ プロピレンカーボネート 2:1	25	2.96
			35	3.32
			50	3.86
			60	4.23
2.	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	プロピレンカーボネート	25	1.7

【0020】得られたデータが示すところによれば、※種々のタイプのリチウム電源の電解質成分として使用本発明の化合物は有機溶媒中で十分に高い電気伝導度を 20 することができる。示し、これはこれらの化合物の構造のためであり、そし※

フロントページの続き

(72)発明者 ナタリヤ プラドレーノブナ キリジイ
ウクライナ国、253660, キエフ-94, ムル
マンスカヤ エステーエル, ドーム 5